

U.S. Patent Application Serial No.: 10/568,420

Response filed February 1, 2011

Reply to OA dated November 3, 2010

REMARKS

Claims 1-18 are pending in this application. No amendment is proposed in this response.

Claims 1-14 are rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Hosoya et al. (U.S. 2001/0124386) in view of Yoshino et al. (U.S. 5,631,100) as evidenced by Johnson et al. (U.S. 5,601,951).

Claims 15-18 are rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Hosoya et al. (U.S. 2001/0124386) as evidenced by Johnson et al. (U.S. 5,601,951).

Reconsideration of the rejections is respectfully requested.

The Examiner states that since Hosoya discloses acetylene black as a conductive agent and Johnson discloses acetylene black having a BET specific surface area of 60-70 m²/g, the acetylene black Hosoya discloses inherently possesses a BET specific surface area of 15 m²/g or greater.

However, what is necessary for being inherent is not probability, but inevitability.

As it is, because a conductive agent is acetylene black it does not necessarily follow that it possesses a BET specific surface area of 15 m²/g or greater. In fact, JP2010-33998 (attached, with English translation) discloses at [0046] and [0047] two types of acetylene black having BET specific surface area values of 5 m²/g and 10 m²/g, respectively.

Accordingly, the acetylene black of Hosoya does not inherently possess a BET specific surface area of 15 m²/g or greater, and it is submitted that the present invention is not unpatentable over Hosoya in view of Yoshino as evidenced by Johnson.

U.S. Patent Application Serial No.: 10/568,420

Response filed February 1, 2011

Reply to OA dated November 3, 2010

If, for any reason, it is felt that this application is not now in condition for allowance, the Examiner is requested to contact the Applicants' undersigned agent at the telephone number indicated below to arrange for an interview to expedite the disposition of this case.

In the event that this paper is not timely filed, the applicants respectfully petition for an appropriate extension of time. Please charge any fees for such an extension of time and any other fees which may be due with respect to this paper, to Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

KRATZ, QUINTOS & HANSON, LLP



Daniel A. Geselowitz, Ph.D.

Agent for Applicants

Reg. No. 42,573

DAG/kn

Atty. Docket No. 060105

4th Floor

1420 K Street, N.W.

Washington, D.C. 20005

(202) 659-2930



23850

PATENT & TRADEMARK OFFICE

Enclosures: JP 2010-33998 with Machine Translation

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-33998

(P2010-33998A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
HO1M 4/13 (2010.01)	HO1M 4/02 101	5H050
HO1M 4/62 (2006.01)	HO1M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2008-197506 (P2008-197506) 平成20年7月31日 (2008.7.31)	(71) 出願人 304021440 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 (72) 発明者 和田 隆 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション内 Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA17 CA01 CA08 CA09 CA29 CB07 CB08 CB29 DA10 EA10 EA24 FA02 FA05 HA07
-----------------------	--	--

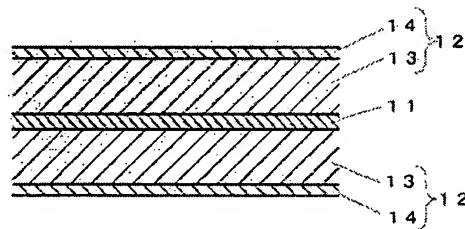
(54) 【発明の名称】非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】非水電解質二次電池の負極合剤層を二層とし、表面層で遷移金属種を捕捉させることにより、優れた充放電サイクル特性と入出力特性を備えた非水電解質二次電池を得る。

【解決手段】正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は負極合剤層を集電体上に保持し、前記負極合剤層は少なくとも表面層と集電体側層の二層を備え、前記集電体側層は負極活性物質と結着剤とを含み、前記表面層は、前記負極活性物質よりも比表面積が大きく、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離しない炭素材料と結着剤を含むことを特徴とする。

【選択図】図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は負極合剤層を集電体上に保持し、前記負極合剤層は少なくとも表面層と集電体側層の二層を備え、前記集電体側層は負極活物質と結着剤とを含み、前記表面層は、前記負極活物質よりも比表面積が大きく、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離しない炭素材料と結着剤を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

表面層に含まれる、負極活物質よりも比表面積が大きく、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離しない炭素材料の比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極合剤層が少なくとも表面層と集電体側層の二層を備えた負極を用いた非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) などの遷移金属複合酸化物、負極活物質として各種炭素材料、珪素、珪素酸化物などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料、電解質として有機溶媒に LiPF_6 などのリチウム塩を溶解した有機電解液を用い、帯状電極をセパレータを介して巻回した巻回型発電要素または平板状電極をセパレータを介して積層した積層型発電要素を電池ケースに収納し、電池蓋で密閉封口し、正極端子および負極端子を電池外部に取り付けたものである。

20

【0003】

この非水電解質二次電池は、小型・軽量で、高エネルギー密度であるという特徴を生かし、携帯電話、パソコン、ビデオカメラなどの各種携帯用電子機器の電源として、広く利用されている。

【0004】

非水電解質二次電池の負極活物質には、主に炭素材料が用いられ、炭素中にリチウムイオンが吸蔵・放出する反応を利用している。炭素材料の中では、充放電サイクル特性に優れた高結晶性の黒鉛系炭素材料が主に用いられてきた。

30

【0005】

一方、非水電解質二次電池の正極活物質には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) が主に用いられてきたが、最近では、目的に応じて、スピネル型二酸化マンガン (LiMn_2O_4) などのマンガン系化合物やリチウムリン酸鉄 (LiFePO_4) などの鉄系化合物を用いることが検討されている。

【0006】

しかし、正極活物質にマンガンや鉄を含む化合物を用いた場合、電池を 40°C 以上の高温で使用すると、正極活物質からマンガンや鉄が電解液中に溶出し、これらが負極に析出し、負極表面の被膜の成長を促進し、電池の内部抵抗を増大させる。その結果、電池の充放電サイクル特性や入出力特性が悪くなるという問題があった。

40

【0007】

そこで、特許文献 1 では、負極合剤層中に、負極活物質としての炭素材料とは別に、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素材料を含ませ、この高比表面積の炭素材料により、負極に析出したマンガンを捕捉することにより、負極活物質へのマンガンの付着を抑制することで、充放電サイクル特性、負荷率特性、出力特性に優れた非水電解質二次電池が得られることが開示されている。

【0008】

また、負極合剤層を二層にする技術は、特許文献 2 や特許文献 3 に開示されている。

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、負極へのマンガンや鉄などの遷移金属種の析出状態を詳細に観察したところ、これらの遷移金属種の大部分は負極合剤層の表面に偏在し、合剤層の内部には達していないことが明らかになった。

【0010】

したがって、特許文献1で開示された技術のように、高比表面積の炭素材料を負極合剤層全体に含ませた場合には、負極合剤層表面の高比表面積炭素材料は遷移金属種の捕捉に役立つが、負極合剤層内部の高比表面積炭素材料は遷移金属種の捕捉に使用されず、負極合剤層中に含まれる負極活物質量を減少させ、電池の容量が小さくなるという問題があった。

10

【0011】

また、負極合剤層を二層にする技術は、特許文献2や特許文献3に開示されているが、いずれも、表面層中に高比表面積炭素材料を含ませたものではなく、負極表面に析出した遷移金属種を捕捉する効果をもたないものであった。

【0012】

そこで、本発明の目的は、非水電解質二次電池の負極合剤層を二層とし、表面層で遷移金属種を捕捉させることにより、優れた充放電サイクル特性と入出力特性を備えた非水電解質二次電池を得ることにある。

20

【特許文献1】特開2002-319390号公報

【特許文献2】特開2001-307717号公報

【特許文献3】特開平09-147858号公報

【課題を解決するための手段】

【0013】

請求項1の発明は、正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は負極合剤層を集電体上に保持し、前記負極合剤層は少なくとも表面層と集電体側層の二層を備え、前記集電体側層は負極活物質と結着剤とを含み、前記表面層は、前記負極活物質よりも比表面積が大きく、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離しない炭素材料と結着剤を含むことを特徴とする。

30

【0014】

請求項2の発明は、上記非水電解質二次電池において、表面層に含まれる、負極活物質よりも比表面積が大きく、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離しない炭素材料の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

請求項1の発明によれば、電池を高温で使用した場合、正極活物質から電解液中に溶出したマンガンや鉄などの遷移金属種が、負極合剤層の表面層で捕捉することにより、負極表面被膜の成長を抑制して、抵抗の増加を抑制することができ、充放電サイクル特性と入出力特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができ、同時に、集電体側層中には高比表面積炭素材料が含まれていないため、負極合剤層中に含まれる負極活物質の量を多くすることができ、高エネルギー密度の非水電解質二次電池を得ることができる。

40

【0016】

また、請求項2によれば、負極合剤層の表面層において、遷移金属種を捕捉する効果をより高くすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の最良の実施形態について説明する。

【0018】

本発明の非水電解質二次電池においては、負極合剤層は少なくとも表面層と集電体側層

50

の二層を備え、前記集電体側層は負極活物質と結着剤とを含み、前記表面層は、前記負極活物質よりも比表面積が大きく、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離しない炭素材料と結着剤を含むものである。

【0019】

さらに本発明の非水電解質二次電池においては、表面層に含まれる、負極活物質よりも比表面積が大きく、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離しない炭素材料の比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とするものである。

【0020】

負極活物質よりも比表面積が大きく、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離しない炭素材料（以下では「高比表面積炭素材料」とする）としては、アセチレンブラックのほかに、ケッテンブラックやサーマルブラック、ファーネスブラック、結晶中に少量のホウ素を固溶したアセチレンブラックなどを用いることができる。

10

【0021】

本発明の負極合剤層の集電体側層は、負極活物質と結着剤とを含む。なお、集電体側層には負極活物質と結着剤のみを含んでいてもよいし、負極活物質や結着剤以外の物質を含んでいてもよい。ただし、集電体側層中の負極活物質以外の物質の含有量が多くなれば、その分だけ負極活物質の含有量が減少することになり、電池の容量が小さくなる。したがって、集電体側層中の負極活物質以外の物質の含有量はできるだけ少なくする必要がある。しかし、一定量の結着剤は必要であるため、集電体側層中の負極活物質以外の物質の含有量は、集電体側層中に含まれる全物質に対し、 15 wt\% 以下とすることが好ましく、 10 wt\% 以下とするのがより好ましい。

20

【0022】

また、本発明において、負極合剤層の表面層には、結着剤と高比表面積炭素材料のみを含んでいてもよいし、例えば負極活物質などの、結着剤や高比表面積炭素材料以外の物質を含んでいてもよい。

【0023】

負極合剤層の表面層の厚みとしては、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。表面層の厚みが $1 \mu\text{m}$ よりも薄い場合には遷移金属種を捕捉する効果が小さく、表面層の厚みが $10 \mu\text{m}$ よりも厚くなると、その分だけ集電体側層が薄くなるため、負極合剤層中に含まれる負極活物質量が減少し、電池の容量減少をもたらす。

30

【0024】

また、表面層において、負極活物質と高比表面積炭素材料との合計重量に対する高比表面積炭素材料の割合は $50 \sim 100 \text{ wt\%}$ とすることが好ましい。表面層における高比表面積炭素材料の割合が 50 wt\% より小さい場合には遷移金属種を捕捉する効果が小さくなる。

【0025】

さらに、本発明の負極合剤層は、表面層と集電体側層の二層のみから構成されていてもよいし、表面層と集電体側層の間に、表面層や集電体側層とは組成の異なる層が一層以上存在していてもよい。

【0026】

40

本発明の負極の製造方法を、負極活物質に黒鉛、高比表面積炭素材料にアセチレンブラックを用いた帯状負極の場合を例にとって説明する。まず、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に結着剤としての例えばポリフッ化ビニリデン（PVdF）を溶解した溶液を作製し、この溶液と黒鉛とを混合して、第1の負極ペーストとする。この第1の負極ペーストを、コーテーを用いて、負極集電体としての銅箔の表面に塗布、乾燥して、集電体側層とし、その後、プレスして、集電体側層の多孔度を調節する。次に、上記PVdFのNMP溶液と、黒鉛と、アセチレンブラックとを混合して、第2の負極ペーストとする。この第2の負極ペーストを、ドクターブレード法を用いて、集電体側層の表面に塗布、乾燥して、表面層とし、その後、プレスして、表面層の多孔度を調節する。なお、集電体側層および表面層の厚みは、塗布量とプレス条件によって調節する

50

本発明に非水電解質二次電池において、負極活物質に用いるリチウムを吸蔵・放出する炭素材料としては、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、ホウ素含有黒鉛などを、単独でまたは2種類以上混合して用いることができる。

【0027】

本発明の非水電解質二次電池において、正極活物質としては、リチウムを吸蔵・放出する化合物を使用することができるが、一般式 $Li_x MO_2$ (ただし、Mは1種以上の遷移金属を表し、Co、Ni、Mnなどが好ましい) または $Li_x Mn_2 O_4$ で表される化合物を、単独でまたは2種類以上混合して用いることができる。

【0028】

これらの正極活物質の中では、一般式 $Li_x Mn_2 - y M_y O_4$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 \leq y \leq 1.8$ 、MはMn以外の1種以上の遷移金属元素) で表されるスピネル型リチウムマンガン化合物、または、一般式 $Li_x M_y PO_4$ (ただし、 $0 \leq x \leq 2.0$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.2$ 、Mは3d遷移金属) で表されるリチウムリン酸化合物、特に $LiFePO_4$ を用いた場合には、高温でのMnやFeの溶出が大きいため、本発明の負極と組み合わせると、より優れた効果が得られるものである。

【0029】

本発明の非水電解質二次電池において、非水電解質としては、有機溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解液や、ポリマー電解質、ポリマー電解質と有機電解液とを組み合わせたゲル状電解質などを用いることができる。

10

20

【0030】

非水電解液の有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等の非水溶媒を、単独でまたはこれらの混合溶媒を使用することができる。

【0031】

非水電解質は、これらの非水溶媒に支持塩を溶解して使用する。支持塩としては、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CF_2SO_3$ 、 $LiCF_3CF_2CF_2SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ 、 $LiN(COCF_3)_2$ 、 $LiN(COCF_2CF_3)_2$ および $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$ などの塩もしくはこれらの混合物を使用することができる。

30

【0032】

また、セパレータとしては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、特に、合成樹脂微多孔膜を好適に用いることができる。中でもポリエチレン及びポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗等の面で好適に用いられる。

40

【0033】

電池形状また、電池の形状は特に限定されるものではなく、本発明は、角形、楕円形、コイン形、ボタン形、シート形電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能である。

【実施例】

【0034】

【実施例1～5および比較例1】

【実施例1】

巻回型発電要素を角型電池ケースに収納した非水電解質二次電池を作製した。図1に得

50

られた非水電解質二次電池の外観を示す。図1において、1は非水電解質二次電池、2は電池容器、3は電池ケース、4は電池蓋、5は正極端子、6は負極端子、7は電解液注液口、8は安全弁である。

【0035】

本発明の非水電解質二次電池では、正極活物質にマンガン酸リチウム、負極活物質にグラファイト、電解液にエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度となるように溶解した有機電解液を用いたものを使用した。

【0036】

正極板は、正極活物質としてのLiMn₂O₄88重量%と、導電助剤としてのアセチレンブラック（AB）4重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）8重量%とを混合し、この混合物にN-メチルピロリドン（NMP）を加えて正極合剤ペーストとし、この正極合剤ペーストを厚さ20μmの帯状アルミニウム集電体の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスで圧縮成型したものである。帯状正極板の大きさは、長さ493mm、幅30mm、正極合剤層未塗布部の幅72mm、アルミニウム集電体と両面の正極合剤層を合わせた厚みは233μmであった。

10

【0037】

負極板は、厚さ10μmの帯状銅集電体の両面に、銅集電体に接して集電体側層とこの集電体側層の上に表面層を備えた二層構造の負極合剤層を取りつけたものである。

【0038】

集電体側層は、負極活物質としてのグラファイト92重量%と結着剤としてのPVdF8重量%とを混合し、この混合物にNMPを加えて集電体側層合剤ペーストとし、この集電体側層合剤ペーストを帯状銅集電体の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスで圧縮成型したものであり、得られた集電体側層の片面の厚みは68μmであった。

20

【0039】

表面層は、負極活物質としてのグラファイトと高比表面積炭素材料としての比表面積64m²/gのアセチレンブラックを、グラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率が75重量%となるように混合し、このグラファイトとアセチレンブラックの混合物92重量%と結着剤としてのPVdF8重量%とを混合し、この混合物にNMPを加えて表面層合剤ペーストとし、この表面層合剤ペーストを集電体側層の表面に塗布し、乾燥後、ロールプレスで圧縮成型したものであり、得られた表面層の片面の厚みは4μmであった。

30

【0040】

したがって、負極合剤層の片面厚み（集電体側層+表面層）は72μmとなった。

【0041】

得られた帯状負極板の大きさは、長さ543mm、幅31mm、負極合剤層未塗布部の幅17mm、銅集電体と両面の負極合剤層を合わせた厚みは154μmであった。なお、負極合剤層は、集電体側層と表面層とを合わせたものとする。

【0042】

作製した負極の断面を図2に示す、図2において、11は集電体、12は負極合剤層、13は集電体側層、14は表面層である。

40

【0043】

セパレータには、幅34mm、厚さ25μmの微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。巻回型発電要素は、巻芯の周囲に、帯状の正極板と帯状の負極板とを、帯状のセパレータを介して長円筒型に巻きつけたものである。そして、正極板と負極板とを、それぞれ上下にずらして巻回することにより、巻回型発電要素の下端部から正極合剤層未塗布部のみを突出させ、上端部から負極合剤層未塗布部のみを突出させる。セパレータは、正極合剤層と負極合剤層が対向する部分の間に存在し、正極合剤層未塗布部および負極合剤未塗布部を覆わないようにして巻回する。

【0044】

50

そして、巻回型発電要素をアルミニウム製角型電池ケースに収納し、正極端子部および負極端子部とも、図1および図2に示したのと同じ端子構造を備えた電池蓋を用い、発電要素の下端部から突出した正極合剤層未塗布部を正極集電体とし、上端部から突出した負極合剤層未塗布部を負極集電体とした。

【0045】

さらに、電池ケースに電池蓋を溶接した後、注液口から電解液を注液し、注液口を封口することによって、実施例1の設計容量500mA hの角型非水電解質二次電池Aを作製した。単セルの寸法は、幅33.4mm、高さ49.3mm、厚さ5.17mmであり、重さは18.6gであった。

【0046】

なお、本発明において「設計容量」とは、

10

【実施例2】

負極合剤層の表面層に含ませる高比表面積炭素材料として比表面積5m²/gのアセチレンブラックを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の角型非水電解質二次電池Bを作製した。

【0047】

【実施例3】

負極合剤層の表面層に含ませる高比表面積炭素材料として比表面積10m²/gのアセチレンブラックを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の角型非水電解質二次電池Cを作製した。

20

【0048】

【実施例4】

負極合剤層の表面層に含ませる高比表面積炭素材料として比表面積20m²/gのアセチレンブラックを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の角型非水電解質二次電池Dを作製した。

【0049】

【実施例5】

負極合剤層の表面層に含ませる高比表面積炭素材料として比表面積120m²/gのアセチレンブラックを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例5の角型非水電解質二次電池Eを作製した。

30

【0050】

【比較例1】

負極合剤層に表面層を取りつけなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の角型非水電解質二次電池Fを作製した。

【0051】

【高温サイクル試験】

実施例1～4および比較例1～2の角型非水電解質二次電池A～Fについて、高温での充放電サイクル試験をおこなった。充放電サイクル試験は、60℃で、充電は500mA定電流で4.2Vまで、さらに4.2V定電圧で3時間の、定電流・定電圧で行い、放電は500mA定電流で終止電圧は2.8Vとし、500サイクル行った。そして、充放電サイクル試験前および500サイクルの充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗を測定した。なお、電池の内部抵抗は1kHz交流法で測定されるインピーダンスで、鶴賀電気製DIGITAL AC mΩ METERを用いて測定した。

40

【0052】

結果を表1にまとめた。なお、表1において、「内部抵抗増加率、%」は、充放電サイクル試験前の内部抵抗に対する500サイクルの充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗の比率を示す。

【0053】

50

【表1】

	電池	アセチレンブラック の比表面積 m^2/g	内部抵抗、 $m\Omega$		内部抵抗 増加率 %
			サイクル 試験前	サイクル 試験後	
比較例1	F	(なし)	39.2	55.1	141
実施例2	B	5	40.2	52.7	131
実施例3	C	10	39.6	48.2	12.0
実施例4	D	20	38.5	45.6	11.8
実施例1	A	64	38.9	45.3	11.6
実施例5	E	120	38.4	44.2	11.5

10

【0054】

表1の結果から、負極合剤層にアセチレンブラックを含む表面層を設けた場合に、高温充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗増加が抑制されることがわかった。特に、アセチレンブラックの比表面積が $10\text{ m}^2/g$ 以上の場合に、電池の内部抵抗増加を抑制する効果が大きいことがわかった。

【0055】

[実施例6～9]

[実施例6]

負極合剤層の表面層に含まれる高比表面積炭素材料を、アセチレンブラックに代えて比表面積が $800\text{ m}^2/g$ のケッテンブラック（ケッテン・ブラック・インターナショナル製ケッテンブラックEC）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例6の角型非水電解質二次電池Gを作製した。

20

【0056】

[実施例7]

負極合剤層の表面層に含まれる高比表面積炭素材料を、アセチレンブラックに代えて比表面積が $140\text{ m}^2/g$ のファーネスブラック（三菱化学製MA600）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例7の角型非水電解質二次電池Hを作製した。

【0057】

[実施例8]

負極合剤層の表面層に含まれる高比表面積炭素材料を、アセチレンブラックに代えて比表面積が $50\text{ m}^2/g$ の結晶中にホウ素を固溶したアセチレンブラック（電気化学工業製ホウ素変性アセチレンブラック、ホウ素含有量1.0%）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例8の角型非水電解質二次電池Iを作製した。

30

【0058】

[実施例9]

負極合剤層の表面層に含まれる高比表面積炭素材料を、アセチレンブラックに代えて比表面積が $13\text{ m}^2/g$ の気相法炭素繊維（昭和電工製VGC-F）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例9の角型非水電解質二次電池Jを作製した。

40

【0059】

[高温サイクル試験]

実施例6～9の角型非水電解質二次電池G～Jについて、実施例1と同じ条件で高温での充放電サイクル試験をおこない、充放電サイクル試験前および、500サイクルの充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗を測定した。結果を表2にまとめた。

【0060】

【表2】

	電池	高比表面積炭素の種類	内部抵抗、mΩ		内部抵抗增加率%
			サイクル試験前	サイクル試験後	
実施例6	G	ケッテンブラック	40.8	46.2	113
実施例7	H	ファーネスブラック	40.5	47.7	118
実施例8	I	ホウ素固溶アセチレンブラック	37.8	45.8	121
実施例9	J	気相法炭素繊維	38.8	42.7	110

10

【0061】

表2の結果から、高比表面積炭素の種類が異なる場合でも、表面層に高比表面積炭素を含む場合に、高温充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗増加が抑制されたことがわかった。

【0062】

[実施例10～14]

実施例10～14では、集電体側層と表面層とを合わせた負極合剤層の片面の厚みは72μmで一定とした。

【0063】

[実施例10]

負極合剤層の表面層の厚みを0.5μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例10の角型非水電解質二次電池Kを作製した。したがって、集電体側層の片面の厚みは71.5μmとなる。

【0064】

[実施例11]

負極合剤層の表面層の厚みを1.0μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例11の角型非水電解質二次電池Lを作製した。負極合剤層の集電体側層の片面の厚みは71μmとなる。

【0065】

[実施例12]

負極合剤層の表面層の厚みを2μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例12の角型非水電解質二次電池Mを作製した。負極合剤層の集電体側層の片面の厚みは70μmとなる。

【0066】

[実施例13]

負極合剤層の表面層の厚みを10μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例13の角型非水電解質二次電池Nを作製した。負極合剤層の集電体側層の片面の厚みは62μmとなる。

【0067】

[実施例14]

負極合剤層の表面層の厚みを15μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例14の角型非水電解質二次電池Oを作製した。負極合剤層の集電体側層の片面の厚みは57μmとなる。

【0068】

[高温サイクル試験]

実施例10～14の角型非水電解質二次電池K～Oについて、実施例1と同じ条件で高温での充放電サイクル試験をおこない、充放電サイクル試験前および、500サイクルの充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗を測定した。また、500サイクル目の放電容量を測定した。結果を表3にまとめた。なお、表3には、比較のため、実施例1の結果も示した。

20

30

40

50

【0069】

【表3】

	電池	表面層厚み μm	内部抵抗増加率 %	500サイクル目の 放電容量、mA h
実施例10	K	0.5	123	436
実施例11	L	1	118	444
実施例12	M	2	117	447
実施例1	A	4	116	448
実施例13	N	10	114	415
実施例14	O	15	113	388

10

【0070】

表3の結果から、負極合剤層の表面層の厚みが1.0~10μmの範囲にある場合に、高温サイクル試験後の内部抵抗増加が抑制され、また、放電容量も大きいことがわかった。

【0071】

表面層の厚みが1μmよりも薄い場合には、正極活物質から電解液中に溶出したマンガニイオンを捕捉する効果が小さく、表面層の厚みが10μmよりも厚くなると、その分だけ集電体側層が薄くなるため、負極合剤層中に含まれる負極活物質量が減少し、電池の容量減少をもたらすものと考えられる。

20

【0072】

[実施例15~21]

実施例15~20では、表面層の組成は重量比で、炭素材料（グラファイト+アセチレンブラック）:PVdF = 92:8で一定とした。

【0073】

[実施例15]

負極合剤層の表面層のグラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率を100wt%（グラファイトを含まない）としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例15の角型非水電解質二次電池Pを作製した。

30

【0074】

[実施例16]

負極合剤層の表面層のグラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率を90wt%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例16の角型非水電解質二次電池Qを作製した。

【0075】

[実施例17]

負極合剤層の表面層のグラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率を80wt%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例17の角型非水電解質二次電池Rを作製した。

40

【0076】

[実施例18]

負極合剤層の表面層のグラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率を70wt%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例18の角型非水電解質二次電池Sを作製した。

【0077】

[実施例19]

負極合剤層の表面層のグラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率を60wt%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例19の角型非水電解質二次電池Tを作製した。

50

【0078】

【実施例 20】

負極合剤層の表面層のグラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率を 50 w t % としたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 20 の角型非水電解質二次電池 U を作製した。

【0079】

【実施例 21】

負極合剤層の表面層のグラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率を 40 w t % としたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 21 の角型非水電解質二次電池 V を作製した。

【0080】

【高温サイクル試験】

実施例 15 ~ 21 の角型非水電解質二次電池 P ~ V について、実施例 1 と同じ条件で高温での充放電サイクル試験をおこない、充放電サイクル試験前および、500 サイクルの充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗を測定した。結果を表 4 にまとめた。なお、表 4 には、比較のため、実施例 1 の結果も示した。

【0081】

【表 4】

	電池	炭素、w t %		内部抵抗、mΩ		内部抵抗 増加率 %
		黒鉛	アセチレンブラック	サイクル 試験前	サイクル 試験後	
実施例 15	P	0	100	38.4	42.7	112
実施例 16	Q	10	90	38.5	43.0	113
実施例 17	R	20	80	38.7	44.3	115
実施例 1	A	25	75	38.9	45.3	117
実施例 18	S	30	70	39.1	44.9	117
実施例 19	T	40	60	39.5	46.8	118
実施例 20	U	50	50	39.7	47.7	119
実施例 21	V	60	40	39.4	48.1	122

【0082】

表 4 の結果から、負極合剤層の表面層のグラファイトとアセチレンブラックの合計重量に対するアセチレンブラックの比率を 50 ~ 100 w t % とした場合に、高温充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗増加が抑制されることがわかった。

【0083】

【実施例 22 ~ 24】

【実施例 22】

正極活物質に LiFePO_4 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 22 の角型非水電解質二次電池 W を作製した。

【0084】

【実施例 23】

正極活物質に LiCoO_2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 23 の角型非水電解質二次電池 X を作製した。

【0085】

【実施例 24】

正極活物質に LiNiO_2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 24 の角型非水電解質二次電池 Y を作製した。

10

20

30

40

50

【0086】

【高温サイクル試験】

実施例22～24の角型非水電解質二次電池W～Yについて、実施例1と同じ条件で高温での充放電サイクル試験をおこない、充放電サイクル試験前および、500サイクルの充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗を測定した。結果を表5にまとめた。なお、表5には、比較のため、実施例1の結果も示した。

【0087】

【表5】

電池	正極活物質	内部抵抗、mΩ		内部抵抗增加率%
		サイクル試験前	サイクル試験後	
実施例1	A	LiMn ₂ O ₄	38.9	45.3
実施例22	W	LiFePO ₄	38.5	44.2
実施例23	X	LiCoO ₂	32.3	34.5
実施例24	Y	LiNiO ₂	34.8	36.4

【0088】

表5の結果から、正極活物質の種類が異なる場合でも、負極合剤層を集電体側層と表面層の二層とし、表面層に高比表面積材料を含ませた場合に、高温充放電サイクル試験後の電池の内部抵抗増加が抑制されることがわかった。なお、正極活物質がコバルト酸リチウム(LiCoO₂)やニッケル酸リチウム(LiNiO₂)の場合の内部抵抗増加が小さいのは、電解液中へのコバルトやニッケルの溶出量が、マンガンや鉄と比べて少ないためであると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】非水電解質二次電池の外観を示す図。

【図2】負極の断面を示す図。

【符号の説明】

【0090】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 電池容器
- 3 電池ケース
- 4 電池蓋
- 5 正極端子
- 6 負極端子
- 7 電解液注液口
- 8 安全弁
- 11 集電体
- 12 負極合剤層
- 13 集電体側層
- 14 表面層

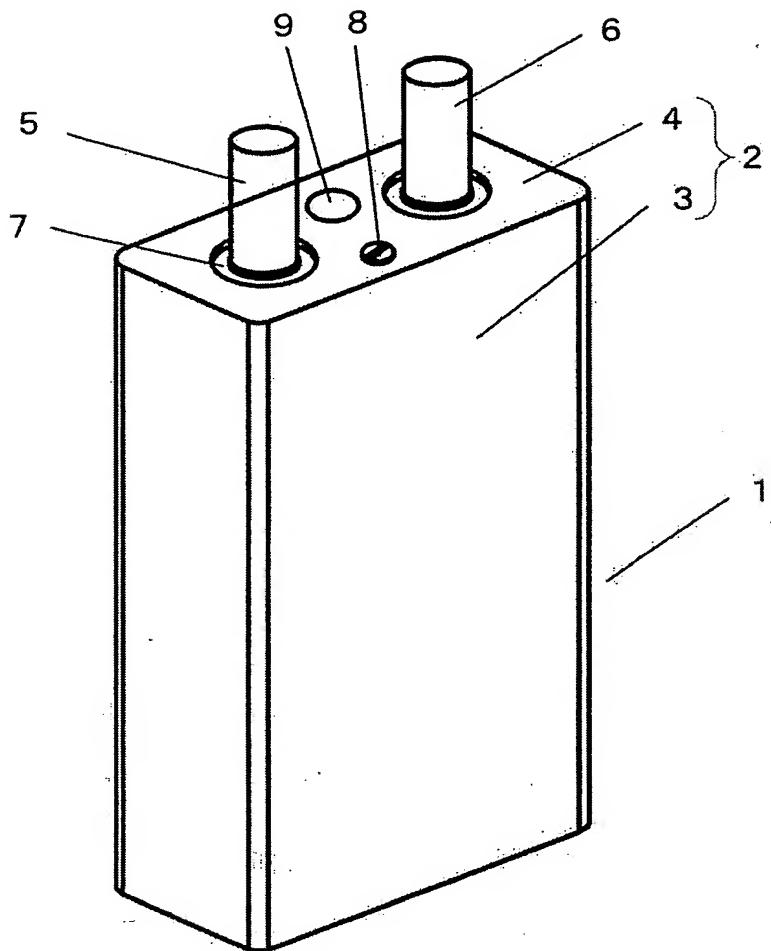
10

20

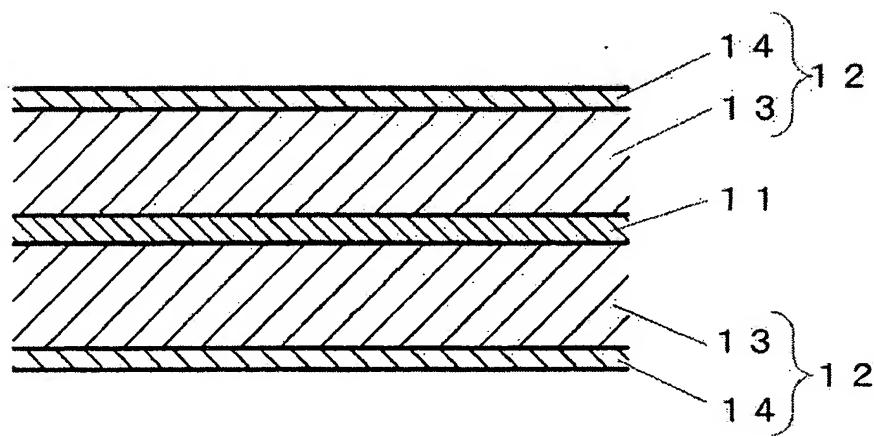
30

40

【図 1】



【図 2】



* NOTICES *

**JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A cathode.

An anode.

Nonaqueous electrolyte.

Are the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with the above, and said anode holds a negative electrode mixture layer on a charge collector, Said negative electrode mixture layer is provided with a bilayer of a surface layer and a charge collector side layer at least, and said charge collector side layer contains a carbon material and a binding agent which said surface layer has specific surface area larger than said negative electrode active material, and do not carry out insertion disconnection of the lithium ion reversibly including negative electrode active material and a binding agent.

[Claim 2]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein specific surface area of a carbon material which specific surface area is larger than negative electrode active material, and does not carry out insertion disconnection of the lithium ion reversibly contained in a surface layer is more than $10\text{-m}^2/\text{g}$.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the nonaqueous electrolyte secondary battery using the anode in which the negative electrode mixture layer was provided with the bilayer of a surface layer and a charge collector side layer at least.

[Background of the Invention]

[0002]

A nonaqueous electrolyte secondary battery as positive active material Transition metal multiple oxides, such as cobalt acid lithium (LiCoO_2), The material as negative electrode active material occlusion and can emit lithium, such as various carbon materials, silicon, and a silicon oxide, The organic electrolysis liquid which dissolved lithium salt, such as LiPF_6 , in the organic solvent is used as an electrolyte, The lamination type power generation element which laminated the wound type power generation element or plate shaped electrode which wound the band electrode via the separator via the separator is stored to a cell case, sealing obturation is carried out with a battery lid, and a positive pole terminal and a negative pole terminal are attached to a battery exterior.

[0003]

This nonaqueous electrolyte secondary battery is widely used taking advantage of the feature of it being small and lightweight and being high energy density, as a power supply of various portable electronic devices, such as a cellular phone, a personal computer, and a video camera.

[0004]

The carbon material was mainly used for the negative electrode active material of the nonaqueous electrolyte secondary battery, and the lithium ion uses occlusion and the reaction to emit into carbon. In a carbon material, the black lead system carbon

material of high crystallinity excellent in the charge-discharge cycle characteristic has mainly been used.

[0005]

On the other hand, although cobalt acid lithium (LiCoO_2) has mainly been used for the positive active material of a nonaqueous electrolyte secondary battery, These days, according to the purpose, using iron system compounds, such as manganese system compounds, such as spinel type manganese dioxide (LiMn_2O_4), and lithium iron phosphate (LiFePO_4), is examined.

[0006]

However, if a cell is used at a not less than 40 ** elevated temperature when the compound which contains manganese and iron in positive active material is used, manganese and iron elute from positive active material in an electrolysis solution, and these will deposit in an anode, will promote growth of the film of a negative electrode surface, and will increase the internal resistance of a cell. As a result, there was a problem that the charge-discharge cycle characteristic and input-output behavioral characteristics of a cell worsened.

[0007]

Then, apart from the carbon material as negative electrode active material, it makes specific surface area include the carbon material more than $10\text{-m}^2/\text{g}$ in a negative electrode mixture layer in the patent documents 1, and it with the carbon material of this high specific surface area. By catching the manganese which deposited in the anode, it is indicated that the nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in a charge-discharge cycle characteristic, the load factor characteristic, and output characteristics is obtained by controlling adhesion of manganese in negative electrode active material.

[0008]

The technology which makes a negative electrode mixture layer a bilayer is indicated by the patent documents 2 and the patent documents 3.

[Description of the Invention]

[Problem to be solved by the invention]

[0009]

Then, when the separation state of transition metal kinds, such as manganese to an anode and iron, was observed in detail, these transition metal kinds of most was unevenly distributed in the surface of the negative electrode mixture layer, and not having reached became clear inside the binder layer.

[0010]

Therefore, like the technology indicated with the patent documents 1, when the carbon material of high specific surface area is included in the whole negative electrode mixture layer. Although the high specific surface area carbon material of the negative electrode mixture layer surface was useful for prehension of a transition metal kind, the high specific surface area carbon material inside a negative electrode mixture layer was not used for prehension of a transition metal kind, but the amount of negative electrode active material contained in a negative electrode mixture layer was decreased, and there was a problem that the capacity of a cell became small.

[0011]

Although the technology which makes a negative electrode mixture layer a bilayer is indicated by the patent documents 2 and the patent documents 3, neither included the high specific surface area carbon material in the surface layer, and it does not have an effect which catches the transition metal kind which deposited in the negative electrode surface.

[0012]

Then, the purpose of this invention is to obtain the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with the outstanding charge-discharge cycle characteristic and input-output behavioral characteristics by making the negative electrode mixture layer of a nonaqueous electrolyte secondary battery into a bilayer, and making a transition metal kind catch by a surface layer.

[Patent documents 1] JP,2002-319390,A

[Patent documents 2] JP,2001-307717,A

[Patent documents 3] JP,H09-147858,A

[Means for solving problem]

[0013]

In the nonaqueous electrolyte secondary battery with which invention of Claim 1 was provided with a cathode, an anode, and nonaqueous electrolyte, Said anode holds a negative electrode mixture layer on a charge collector, and said negative electrode mixture layer is provided with the bilayer of a surface layer and a charge collector side layer at least, and said charge collector side layer including negative electrode active material and a binding agent said surface layer, The carbon material and binding agent which specific surface area is larger than said negative electrode active material, and do not carry out insertion disconnection of the lithium ion reversibly are included.

[0014]

In the above-mentioned nonaqueous electrolyte secondary battery, invention of Claim 2 has specific surface area larger than the negative electrode active material contained in

a surface layer, and is characterized by the specific surface area of the carbon material which does not carry out insertion disconnection of the lithium ion reversibly being more than $10\text{-m}^2/\text{g}$.

[Effect of the Invention]

[0015]

When a cell is used at an elevated temperature according to invention of Claim 1, transition metal kinds eluted from positive active material in the electrolysis solution, such as manganese and iron, by catching by the surface layer of a negative electrode mixture layer, Since can control growth of a negative electrode surface film, the increase in resistance can be controlled, the nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in a charge-discharge cycle characteristic and input-output behavioral characteristics can be obtained and the high specific surface area carbon material is not simultaneously included in the charge collector side layer, Quantity of the negative electrode active material contained in a negative electrode mixture layer can be increased, and the nonaqueous electrolyte secondary battery of high energy density can be obtained.

[0016]

According to Claim 2, in the surface layer of a negative electrode mixture layer, the effect which catches a transition metal kind can be made higher.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0017]

Hereafter, the best embodiment of this invention is described.

[0018]

In the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention, a negative electrode mixture layer is provided with the bilayer of a surface layer and a charge collector side layer at least, and said charge collector side layer including negative electrode active material and a binding agent said surface layer, Specific surface area is larger than said negative electrode active material, and the carbon material and binding agent which do not carry out insertion disconnection of the lithium ion reversibly are included.

[0019]

Furthermore, specific surface area is larger than the negative electrode active material contained in a surface layer in the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention, and the specific surface area of the carbon material which does not carry out insertion disconnection reversibly makes a lithium ion more than $10\text{-m}^2/\text{g}$.

[0020]

As a carbon material (below, it is considered as a "high specific surface area carbon material") which specific surface area is larger than negative electrode active material, and does not carry out insertion disconnection of the lithium ion reversibly, The acetylene black etc. which dissolved a small amount of boron can be used during [other than acetylene black] Ketchen black, thermal black, furnace black, and a crystal.

[0021]

The charge collector side layer of the negative electrode mixture layer of this invention contains negative electrode active material and a binding agent. Only negative electrode active material and a binding agent may be included in the charge collector side layer, and negative electrode active material and substances other than a binding agent may be included. However, if the content of substances other than the negative electrode active material in a charge collector side layer increases, only the part, the content of negative electrode active material will decrease and the capacity of a cell will become small. Therefore, it is necessary to lessen content of substances other than the negative electrode active material in a charge collector side layer as much as possible. However, since a constant rate of binding agents are required, as for the content of substances other than the negative electrode active material in a charge collector side layer, it is preferred to use less than 15wt% to all the substances contained in a charge collector side layer, and it is more preferred to use less than 10wt%.

[0022]

In this invention, only the binding agent and the high specific surface area carbon material may be included in the surface layer of the negative electrode mixture layer, and substances other than binding agents and high specific surface area carbon materials, such as negative electrode active material, may be included in it, for example.

[0023]

As thickness of the surface layer of a negative electrode mixture layer, 1-10 micrometers is preferred. when the thickness of a surface layer is thinner than 1 micrometer, the effect which catches a transition metal kind is small, if the thickness of a surface layer becomes thicker than 10 micrometers, since a charge collector side layer becomes thin, the amount of negative electrode active material contained in a negative electrode mixture layer will decrease, and only the part will bring about the capacity drop of a cell.

[0024]

As for the rate of a high specific surface area carbon material over the total weight of negative electrode active material and a high specific surface area carbon material, in a

surface layer, it is preferred to consider it as 50 - 100wt%. When the rate of the high specific surface area carbon material in a surface layer is smaller than 50wt%, the effect which catches a transition metal kind becomes small.

[0025]

The negative electrode mixture layer of this invention may comprise only a bilayer of a surface layer and a charge collector side layer, and the layer with which a presentation differs between a surface layer or a charge collector side layer may exist above further between a surface layer and a charge collector side layer.

[0026]

It explains taking the case of the case of the strip negative electrode which used the manufacturing method of the anode of this invention for negative electrode active material, and used acetylene black for black lead and a high specific surface area carbon material. First, the solution which dissolved the polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binding agent in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) is produced, this solution and black lead are mixed, and it is considered as the 1st anode paste. A coating machine is used, it applies and dries on the surface of copper foil as a negative pole collector, and this 1st anode paste is made into a charge collector side layer, after that, it presses and the porosity of a charge collector side layer is adjusted. Next, the NMP solution of the above-mentioned PVdF, black lead, and acetylene black are mixed, and it is considered as the 2nd anode paste. A doctor blade method is used, it applies and dries on the surface of a charge collector side layer, and this 2nd anode paste is used as a surface layer, after that, it presses and the porosity of a surface layer is adjusted. The thickness of a charge collector side layer and a surface layer is adjusted by coverage and press conditions.

In a nonaqueous electrolyte secondary battery, the lithium used for negative electrode active material to this invention as occlusion and a carbon material to emit, It is independent, or two or more kinds can be mixed and black lead, such as natural graphite and an artificial graphite, meso carbon micro beads, graphitizing carbon, nongraphitizing carbon, boron content black lead, etc. can be used.

[0027]

In the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention, as positive active material, although occlusion and the compound to emit can be used, lithium, the compound expressed with general formula Li_xMO_2 (however, M expresses one or more sorts of transition metals, and Co, nickel, Mn, etc. are preferred), or $Li_xMn_2O_4$ -- independent -- or two or more kinds can be mixed and it can use.

[0028]

In such positive active material, general formula $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$. (-- however, $0 \leq x \leq 1.4$, $0 \leq y \leq 1.8$, and the spinel type lithium manganese compound by which M is expressed with one or more sorts of transition metal element) other than Mn. Or the lithium phosphoric acid compound expressed with general formula $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ (however, $0 \leq x \leq 2$, $0.8 \leq y \leq 1.2$, and M 3d transition metal). If it combines with the anode of this invention since Mn in an elevated temperature and elution of Fe are large when especially LiFePO_4 is used, the more outstanding effect will be acquired.

[0029]

In the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention, the gel electrolyte etc. which combined the organic electrolysis liquid which dissolved lithium salt in the organic solvent, and a polymer electrolyte, a polymer electrolyte and organic electrolysis liquid can be used as nonaqueous electrolyte.

[0030]

As an organic solvent of nonaqueous electrolyte, ethylene carbonate, propylene carbonate, Butylene carbonate, trifluoro propylene carbonate, gamma-butyrolactone, Sulfolane, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, A tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 3-methyl-1,3-dioxolane, Methyl acetate, ethyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, It is independent in nonaqueous solvents, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, dipropyl carbonate, methylpropyl carbonate, and dibutyl carbonate, or these mixed solvents can be used.

[0031]

Nonaqueous electrolyte dissolves and uses a supporting electrolyte for these nonaqueous solvents. As a supporting electrolyte, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3CO_2 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$, $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, Salts or these mixtures, such as $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$, and $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, can be used.

[0032]

As a separator, textile-fabrics, nonwoven fabric, and synthetic resin fine porous membrane etc. can be used, and synthetic resin fine porous membrane can be used especially conveniently. Polyolefin system fine porous membrane, such as polyethylene and fine porous membrane made from polypropylene, or fine porous membrane that compounded these, is especially used suitably in respect of thickness, film strength, membrane resistance, etc.

[0033]

Cell form and the form in particular of a cell are not limited, and this invention can be applied to the nonaqueous electrolyte secondary battery of various form, such as a

square shape, an ellipse form, a coin form, a button form, and a sheet form battery.

[Working example]

[0034]

[Embodiments 1-5 and the comparative example 1]

[Embodiment 1]

The nonaqueous electrolyte secondary battery which stored the wound type power generation element to the square-shaped cell case was produced. The appearance of the nonaqueous electrolyte secondary battery obtained by drawing 1 is shown. in drawing 1 -- 1 -- a nonaqueous electrolyte secondary battery and 2 -- as for a positive pole terminal and 6, a cell case and 4 are [an electrolysis solution pouring-in mouth and 8] safety valves a negative pole terminal and 7 a battery lid and 5 a battery container and 3.

[0035]

In a nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention, to positive active material, manganic acid lithium, A thing using organic electrolysis liquid which dissolved so that it might become negative electrode active material with graphite and might become an electrolysis solution with concentration of 1 mol/L about LiPF₆ at volume ratio 1:1 mixed solvent of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate was used.

[0036]

A cathode board 88 weight % of LiMn₂O₄ as positive active material, Acetylene black (AB)4 weight % as an electric conduction auxiliary agent and 8 weight % of polyvinylidene fluorides (PVdF) as a binding agent are mixed, N-methyl pyrrolidone (NMP) is added to this mixture, and it is considered as a positive electrode mixture paste, and this positive electrode mixture paste is applied to both sides of a 20-micrometer-thick band-like aluminum collector, and compression molding is carried out by a roll press after desiccation. Thickness to which a size of a strip positive electrode board doubled a double-sided positive electrode mixture layer with 493 mm in length, 30 mm in width, 72 mm in width of a positive electrode mixture layer uncoated portion, and an aluminum collector was 233 micrometers.

[0037]

A negative electrode plate attaches to both sides of a 10-micrometer-thick band-like copper charge collector a negative electrode mixture layer of the two-layer structure provided with a surface layer on a charge collector side layer and this charge collector side layer in contact with a copper charge collector.

[0038]

A charge collector side layer mixes 8 weight % of PVdF(s) as 92 weight % of graphite and the binding agent as negative electrode active material. The thickness of one side of the charge collector side layer obtained by adding NMP to this mixture, considering it as charge collector side layer mixture paste, applying this charge collector side layer mixture paste to both sides of a band-like copper charge collector, and carrying out compression molding by a roll press after desiccation was 68 micrometers.

[0039]

A surface layer acetylene black of specific surface area $2[m^2/g]$ as the graphite and the high specific surface area carbon material as negative electrode active material. It mixes so that the ratio of acetylene black to the total weight of graphite and acetylene black may be 75 weight %, 8 weight % of PVdF(s) as 92 weight % of mixtures and the binding agent of this graphite and acetylene black are mixed. The thickness of one side of the surface layer obtained by adding NMP to this mixture, considering it as surface-layer mixture paste, applying this surface-layer mixture paste to the surface of a charge collector side layer, and carrying out compression molding by a roll press after desiccation was 4 micrometers.

[0040]

Therefore, the one side thickness (charge collector side layer + surface layer) of the negative electrode mixture layer was set to 72 micrometers.

[0041]

The thickness to which the size of the obtained strip negative electrode board doubled the double-sided negative electrode mixture layer with 543 mm in length, 31 mm in width, 17 mm in width of a negative electrode mixture layer uncoated portion, and a copper charge collector was 154 micrometers. The negative electrode mixture layer should double the charge collector side layer and the surface layer.

[0042]

As for a charge collector and 12, in drawing 2 which shows drawing 2 the section of the produced anode, a charge collector side layer and 14 are surface layers a negative electrode mixture layer and 13 11.

[0043]

The fine porosity polyethylene film (34 mm in width and 25 micrometers in thickness) was used for the separator. A wound type power generation element twists a band-like cathode board and a band-like negative electrode plate around the circumference of a winding core via a band-like separator ellipse telescopic. And only a positive electrode mixture layer uncoated portion is made to project from the lower end part of a wound type power generation element, and only a negative electrode mixture layer uncoated

portion is made to project from an upper bed part by shifting a cathode board and a negative electrode plate up and down, and winding them, respectively. A separator exists between the portions which a positive electrode mixture layer and a negative electrode mixture layer counter, and as it does not cover a positive electrode mixture layer uncoated portion and a negative electrode mixture uncoated portion, it winds them.

[0044]

And a wound type power generation element is stored to a square-shaped cell case made from aluminum. A positive electrode mixture layer uncoated portion projected from a lower end part of a power generation element was used as a positive pole collector using a battery lid provided with the same terminal structure as having indicated it in drawing 1 and drawing 2 also as a positive pole terminal part and a negative pole terminal part, and a negative electrode mixture layer uncoated portion projected from an upper bed part was used as a negative pole collector.

[0045]

After welding a battery lid to a cell case, the square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery A of design capacity 500mAh of Embodiment 1 was produced by pouring in an electrolysis solution from a pouring-in mouth and obturating a pouring-in mouth. Sizes of a single cell are 33.4 mm in width, 49.3 mm in height, and 5.17 mm in thickness.

It weighed 18.6g.

[0046]

In this invention, it is with "design capacity",

[Embodiment 2]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery B of Embodiment 2 was produced like Embodiment 1 except having used acetylene black of specific surface area $^2[\text{ of } 5 \text{ m }]/\text{g}$ as a high specific surface area carbon material included in the surface layer of a negative electrode mixture layer.

[0047]

[Embodiment 3]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery C of Embodiment 3 was produced like Embodiment 1 except having used acetylene black of specific surface area $^2[\text{ of } 10 \text{ m }]/\text{g}$ as a high specific surface area carbon material included in the surface

layer of a negative electrode mixture layer.

[0048]

[Embodiment 4]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery D of Embodiment 4 was produced like Embodiment 1 except having used acetylene black of specific surface area $2[of 20 m]/g$ as a high specific surface area carbon material included in the surface layer of a negative electrode mixture layer.

[0049]

[Embodiment 5]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery E of Embodiment 5 was produced like Embodiment 1 except having used acetylene black of specific surface area $2[of 120 m]/g$ as a high specific surface area carbon material included in the surface layer of a negative electrode mixture layer.

[0050]

[Comparative example 1]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery F of the comparative example 1 was produced like Embodiment 1 except not having attached a surface layer to the negative electrode mixture layer.

[0051]

[Elevated-temperature cycle test]

About square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery A-F of Embodiments 1-4 and the comparative examples 1-2, the charge-and-discharge cycle test in the elevated temperature was done. A charge-and-discharge cycle test is 60 **, 4.2V constant voltage performs charge to 4.2V by 500-mA constant current at the constant current and the constant voltage of 3 hours, final voltage sets discharge to 2.8V by 500-mA constant current, and it is 500 cycle *****. And the internal resistance of the cell before a charge-and-discharge cycle test and after the charge-and-discharge cycle test of 500 cycles was measured. The internal resistance of a cell is the impedance measured with a 1-kHz alternating current anodizing process, and was measured using product DIGITAL AC momega METER made from the Tsuruga electrical and electric equipment.

[0052]

The result was summarized in Table 1. In Table 1, "the internal resistance rate of increase and %" show the ratio of the internal resistance of the cell after the charge-and-discharge cycle test of 500 cycles to the internal resistance before a charge-and-discharge cycle test.

[0053]

[Table 1]

電池	アセチレンブラックの比表面積 m^2/g	内部抵抗、 $m\Omega$		内部抵抗 増加率 %
		サイクル 試験前	サイクル 試験後	
比較例 1	F	(なし)	39.2	55.1
実施例 2	B	5	40.2	52.7
実施例 3	C	10	39.6	48.2
実施例 4	D	20	38.5	45.6
実施例 5	A	64	38.9	45.3
実施例 5	E	120	38.4	44.2

[0054]

When the surface layer which contains acetylene black in a negative electrode mixture layer was provided from the result of Table 1, it turned out that the increase in internal resistance of the cell after an elevated-temperature charge-and-discharge cycle test is controlled. In particular, when the specific surface area of acetylene black was more than $10 \cdot m^2/g$, it turned out that the effect which controls the increase in internal resistance of a cell is large.

[0055]

[Embodiments 6-9]

[Embodiment 6]

It is made to be the same as that of Embodiment 1 except having replaced with acetylene black the high specific surface area carbon material included in the surface layer of a negative electrode mixture layer, and specific surface area having used the Ketchen black (Ketchen black EC made from Ketchen black International) of $800 \cdot m^2/g$. The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery G of Embodiment 6 was produced.

[0056]

[Embodiment 7]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery H of Embodiment 7 was produced like Embodiment 1 except having replaced with acetylene black the high specific surface area carbon material included in the surface layer of a negative electrode mixture layer, and specific surface area having used the furnace black (Mitsubishi Chemical MA600) of $140 \cdot m^2/g$.

[0057]

[Embodiment 8]

the acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO boron denaturation acetylene black.) which replaced with acetylene black the high specific surface area carbon material included in the surface layer of a negative electrode mixture layer and to which specific surface area dissolved boron during the crystal of 50·m²/g The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery I of Embodiment 8 was produced like Embodiment 1 except having used 1.0% of the boron content.

[0058]

[Embodiment 9]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery J of Embodiment 9 was produced like Embodiment 1 except having replaced with acetylene black the high specific surface area carbon material included in the surface layer of a negative electrode mixture layer, and specific surface area having used the gaseous phase method carbon fiber (Showa Denko VGCF) of 13·m²/g.

[0059]

[Elevated-temperature cycle test]

About square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery G-J of Embodiments 6-9, the charge-and-discharge cycle test in the elevated temperature was done on the same conditions as Embodiment 1, and the internal resistance of the cell before a charge-and-discharge cycle test and after the charge-and-discharge cycle test of 500 cycles was measured. The result was summarized in Table 2.

[0060]

[Table 2]

	電池	高比表面積炭素の種類	内部抵抗、mΩ		内部抵抗增加率%
			サイクル試験前	サイクル試験後	
実施例6	G	ケッテンブラック	40.8	46.2	113
実施例7	H	ファーネスブラック	40.5	47.7	118
実施例8	I	ホウ素固溶アセチレンブラック	37.8	45.8	121
実施例9	J	気相法炭素繊維	38.8	42.7	110

[0061]

When the kinds of high specific surface area carbon differed and high specific surface

area carbon was included in a surface layer from the result of Table 2, it turned out that the increase in internal resistance of the cell after an elevated-temperature charge-and-discharge cycle test is controlled.

[0062]

[Embodiments 10-14]

In Embodiments 10-14, thickness of one side of a negative electrode mixture layer which doubled the charge collector side layer and the surface layer was set constant at 72 micrometers.

[0063]

[Embodiment 10]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery K of Embodiment 10 was produced like Embodiment 1 except the thickness of the surface layer of a negative electrode mixture layer having been 0.5 micrometer. Therefore, the thickness of one side of a charge collector side layer is set to 71.5 micrometers.

[0064]

[Embodiment 11]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery L of Embodiment 11 was produced like Embodiment 1 except the thickness of the surface layer of a negative electrode mixture layer having been 1.0 micrometer. The thickness of one side of the charge collector side layer of a negative electrode mixture layer is set to 71 micrometers.

[0065]

[Embodiment 12]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery M of Embodiment 12 was produced like Embodiment 1 except the thickness of the surface layer of a negative electrode mixture layer having been 2 micrometers. The thickness of one side of the charge collector side layer of a negative electrode mixture layer is set to 70 micrometers.

[0066]

[Embodiment 13]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery N of Embodiment 13 was produced like Embodiment 1 except the thickness of the surface layer of a negative electrode mixture layer having been 10 micrometers. The thickness of one side of the charge collector side layer of a negative electrode mixture layer is set to 62 micrometers.

[0067]

[Embodiment 14]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery O of Embodiment 14 was produced like Embodiment 1 except the thickness of the surface layer of a negative

electrode mixture layer having been 15 micrometers. The thickness of one side of the charge collector side layer of a negative electrode mixture layer is set to 57 micrometers.

[0068]

[Elevated-temperature cycle test]

About square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery K-O of Embodiments 10-14, the charge-and-discharge cycle test in the elevated temperature was done on the same conditions as Embodiment 1, and the internal resistance of the cell before a charge-and-discharge cycle test and after the charge-and-discharge cycle test of 500 cycles was measured. The service capacity of the 500 cycle eye was measured. The result was summarized in Table 3. The result of Embodiment 1 was also shown in Table 3 for comparison.

[0069]

[Table 3]

	電池	表面層厚み μm	内部抵抗増加率 %	500サイクル目の 放電容量、mAh
実施例 10	K	0.5	12.3	436
実施例 11	L	1	11.8	444
実施例 12	M	2	11.7	447
実施例 1	A	4	11.6	448
実施例 13	N	10	11.4	415
実施例 14	O	15	11.3	388

[0070]

When it was in the range whose thickness of the surface layer of a negative electrode mixture layer is 1.0-10 micrometers from the result of Table 3, the increase in internal resistance after an elevated-temperature cycle test was controlled, and it turned out that service capacity is also large.

[0071]

only the part, since a charge collector side layer becomes thin if the effect which catches the manganese ion eluted from positive active material in the electrolysis solution is small and the thickness of a surface layer becomes thicker than 10 micrometers, when the thickness of a surface layer is thinner than 1 micrometer, The amount of negative electrode active material contained in a negative electrode mixture layer decreases, and it is thought that the capacity drop of a cell is brought about.

[0072]

[Embodiments 15-21]

At Embodiments 15-20, the presentation of a surface layer is a weight ratio and is a carbon material (graphite + acetylene black) :P It was presupposed that it is fixed at VdF=92:8.

[0073]

[Embodiment 15]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery P of Embodiment 15 was produced like Embodiment 1 except having made the ratio of acetylene black to the graphite of the surface layer of a negative electrode mixture layer, and the total weight of acetylene black into 100wt% (graphite is not included).

[0074]

[Embodiment 16]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery Q of Embodiment 16 was produced like Embodiment 1 except having made the ratio of acetylene black to the graphite of the surface layer of a negative electrode mixture layer, and the total weight of acetylene black into 90wt%.

[0075]

[Embodiment 17]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery R of Embodiment 17 was produced like Embodiment 1 except having made the ratio of acetylene black to the graphite of the surface layer of a negative electrode mixture layer, and the total weight of acetylene black into 80wt%.

[0076]

[Embodiment 18]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery S of Embodiment 18 was produced like Embodiment 1 except having made the ratio of acetylene black to the graphite of the surface layer of a negative electrode mixture layer, and the total weight of acetylene black into 70wt%.

[0077]

[Embodiment 19]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery T of Embodiment 19 was produced like Embodiment 1 except having made the ratio of acetylene black to the graphite of the surface layer of a negative electrode mixture layer, and the total weight of acetylene black into 60wt%.

[0078]

[Embodiment 20]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery U of Embodiment 20 was produced like Embodiment 1 except having made the ratio of acetylene black to the graphite of the surface layer of a negative electrode mixture layer, and the total weight of acetylene black into 50wt%.

[0079]

[Embodiment 21]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery V of Embodiment 21 was produced like Embodiment 1 except having made the ratio of acetylene black to the graphite of the surface layer of a negative electrode mixture layer, and the total weight of acetylene black into 40wt%.

[0080]

[Elevated-temperature cycle test]

About square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery P-V of Embodiments 15-21, the charge-and-discharge cycle test in the elevated temperature was done on the same conditions as Embodiment 1, and the internal resistance of the cell before a charge-and-discharge cycle test and after the charge-and-discharge cycle test of 500 cycles was measured. The result was summarized in Table 4. The result of Embodiment 1 was also shown in Table 4 for comparison.

[0081]

[Table 4]

	電池	炭素、wt%		内部抵抗、mΩ		内部抵抗 増加率 %
		黒鉛	アセチレンブラック	サイクル 試験前	サイクル 試験後	
実施例15	P	0	100	38.4	42.7	112
実施例16	Q	10	90	38.5	43.0	113
実施例17	R	20	80	38.7	44.3	115
実施例1	A	25	75	38.9	45.3	117
実施例18	S	30	70	39.1	44.9	117
実施例19	T	40	60	39.5	46.8	118
実施例20	U	50	50	39.7	47.7	119
実施例21	V	60	40	39.4	48.1	122

[0082]

The result of Table 4 showed that the increase in internal resistance of the cell after an elevated-temperature charge-and-discharge cycle test was controlled, when the ratio of acetylene black to the graphite of the surface layer of a negative electrode mixture layer and the total weight of acetylene black was made into 50 - 100wt%.

[0083]

[Embodiments 22-24]

[Embodiment 22]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery W of Embodiment 22 was produced like Embodiment 1 except having used LiFePO₄ for positive active material.

[0084]

[Embodiment 23]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery X of Embodiment 23 was produced like Embodiment 1 except having used LiCoO₂ for positive active material.

[0085]

[Embodiment 24]

The square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery Y of Embodiment 24 was produced like Embodiment 1 except having used LiNiO₂ for positive active material.

[0086]

[Elevated-temperature cycle test]

About square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery W-Y of Embodiments 22-24, the charge-and-discharge cycle test in the elevated temperature was done on the same conditions as Embodiment 1, and the internal resistance of the cell before a charge-and-discharge cycle test and after the charge-and-discharge cycle test of 500 cycles was measured. The result was summarized in Table 5. The result of Embodiment 1 was also shown in Table 5 for comparison.

[0087]

[Table 5]

	電池	正極活物質	内部抵抗、mΩ		内部抵抗 増加率 %
			サイクル 試験前	サイクル 試験後	
実施例 1	A	LiMn ₂ O ₄	38.9	45.3	116
実施例 2 2	W	LiFePO ₄	38.5	44.2	115
実施例 2 3	X	LiCoO ₂	32.3	34.5	107
実施例 2 4	Y	LiNiO ₂	34.8	36.4	105

[0088]

When a negative electrode mixture layer was made into a charge collector side layer and the bilayer of a surface layer even when the kinds of positive active material differ, and high specific surface area material was included in a surface layer from the result of Table 5, it turned out that the increase in internal resistance of the cell after an elevated-temperature charge-and-discharge cycle test is controlled. Positive active material is considered that cobalt to the inside of an electrolysis solution and the elution volume of nickel of the thing with a small increase in internal resistance in the case of cobalt acid lithium (LiCoO₂) or nickel acid lithium (LiNiO₂) are because it is small compared with manganese or iron.

[Brief Description of the Drawings]

[0089]

[Drawing 1] The figure showing the appearance of a nonaqueous electrolyte secondary battery.

[Drawing 2] The figure showing the section of an anode.

[Explanations of letters or numerals]

[0090]

1 Nonaqueous electrolyte secondary battery

2 Battery container

3 Cell case

4 Battery lid

5 Positive pole terminal

6 Negative pole terminal

7 Electrolysis solution pouring-in mouth

8 Safety valve

11 Charge collector

12 Negative electrode mixture layer

13 Charge collector side layer

14 Surface layer